

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-226052

(43)公開日 平成 6 年(1994) 8 月16日

| (51)Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号    | 庁内整理番号  | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|---------|---------|-----|--------|
| B 0 1 D 53/36            | 1 0 2 D | 9042-4D |     |        |
|                          | Z A B   | 9042-4D |     |        |
| 53/34                    | 1 2 9 B |         |     |        |
| B 0 1 J 29/06            | Z A B A | 9343-4G |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 9 頁)

|          |                     |         |  |
|----------|---------------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願平5-13580          | (71)出願人 | 000006208<br>三菱重工業株式会社<br>東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 1 号    |
| (22)出願日  | 平成 5 年(1993) 1 月29日 | (72)発明者 | 野島 繁<br>広島県広島市西区観音新町四丁目 6 番22号<br>三菱重工業株式会社広島研究所内  |
|          |                     | (72)発明者 | 飯田 耕三<br>広島県広島市西区観音新町四丁目 6 番22号<br>三菱重工業株式会社広島研究所内 |
|          |                     | (74)代理人 | 弁理士 内田 明 (外 2 名)                                   |

(54)【発明の名称】 窒素酸化物の浄化方法

(57)【要約】

【目的】 窒素酸化物を浄化する方法に関する。

【構成】 窒素酸化物を含有する排ガスに有機物を添加し、温度100～800℃の条件下において、特定の触媒に接触させて排ガス中の窒素酸化物を浄化する方法。

# 【特許請求の範囲】

【請求項1】 窒素酸化物を含有する排ガスに有機物を添加し、温度100～800℃の条件下において、下記触媒群の一種の触媒と接触させることを特徴とする排ガス中の窒素酸化物の浄化方法。

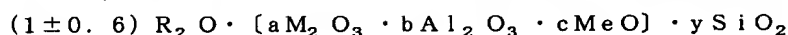
① 脱水された状態において酸化物のモル比で表わして、 $(1 \pm 0.6) R_2 O \cdot [a M_2 O_3 \cdot b A l_2 O_3 \cdot c M e O] \cdot y S i O_2$  (上記式中、Rはアルカリ金属イオン及び／又は水素イオン、MはVIII族金属、希土類金属、チタン、バナジウム、クロム、ニオブ、アンチモン、ガリウムからなる群から選ばれた1種以上の金属、Meはアルカリ土類金属、 $a \geq 0$ 、 $b \geq 0$ 、 $c \geq 0$ 、 $a + b = 1$ 、 $y / c > 12$ 、 $y > 12$ )の化学式を有し、かつ本文で詳記する表Aで示されるX線パターンを有する結晶性シリケートに銅、コバルト、ニッケル、鉄、クロム、亜鉛、マンガンよりなる群から選ばれた1種以上の金属を担持した触媒

② 組成式で表わして、 $A l_2 O_3$ 、 $Z r O_2$ 、 $T i O_2$ 又は $S i O_2$ の酸化物並びに $A l_2 O_3 \cdot T i O_2$ 、 $A l_2 O_3 \cdot Z r O_2$ 、 $Z r O_2 \cdot T i O_2$ 又は $S i O_2 \cdot A l_2 O_3$ の複合酸化物よりなる群から選ばれた1種以上の酸化物又は複合酸化物よりなる触媒

③ Y型ゼオライト、モルデナイト、L型ゼオライト、クリノプチロライト、フェリエライト、ZSM-5型ゼオライト、A型ゼオライトよりなる群から選ばれた1種以上のゼオライトよりなる触媒

④  $S O_4 / Z r O_2$ 、 $S O_4 / Z r O_2 \cdot A l_2 O_3$ 、 $S O_4 / Z r O_2 \cdot T i O_2$ 、 $S O_4 / T i O_2$ よりなる群から選ばれた1種以上の固体超強酸よりなる触媒。

【請求項2】 添加する有機物がエタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサンのパラフィン類、エチレン、プロピレン、ブテンのオレフィン類、アセチレン、ブタジエンのジエン類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールのアルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレンの芳香族類、アセトン、メチルエチルケトン、ジメチルエーテル、ジエチルエーテルのエーテル類、酢酸、ギ酸のカルボン酸類、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドのアルデヒド類、ギ酸メチルからなる群から選ばれた少なくとも1種の物質又はガソリン、灯油、軽油などの混合物燃料であることを特徴とする請求項1記載の窒素酸化物の浄化方法。



・・・(式1)

(上記式中、Rはアルカリ金属イオン及び／又は水素イオン、MはVIII族金属、希土類金属、チタン、バナジウム、クロム、ニオブ、アンチモン、ガリウムからなる群から選ばれた1種以上の金属、Meはアルカリ土類金

属、 $a \geq 0$ 、 $b \geq 0$ 、 $c \geq 0$ 、 $a + b = 1$ 、 $y / c > 12$ 、 $y > 12$ )

## 【発明の詳細な説明】

### 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は窒素酸化物（以後、 $NO_x$ と略称）を浄化する方法に関するものである。

### 【0002】

【従来の技術】排ガス及び汚染空気中の $NO_x$ 除去法としては吸着法、酸化吸収法、接触還元法などがあるが、後処理不要の接触還元法が経済的、技術的にも有利とされている。接触還元法の中でボイラ排ガス中の $NO_x$ はアンモニア等の還元ガスを加える選択的還元法が主流であり、自動車排ガス中の $NO_x$ 除去は共存する $H_2$ 、 $CO$ 、炭化水素の還元性ガスによる非選択的還元法が主流である。

【0003】一方、近年、窒素酸化物の直接分解触媒に関する研究が鋭意実施されており、 $Pt / A l_2 O_3$ 、 $LaSrCoO_x$ （ペロブスカイト構造）、 $A l_2 O_3$ 、 $Cu-ZSM-5$ 等の触媒が報告されている。しかし、いずれの触媒とも、反応速度が遅く、 $H_2 O$ 、 $O_2$ 等の共存ガスにより、活性が低下する問題点を有する。

【0004】又、本発明者らは酸化物のモル比で表わして下記式1の組成を有し、かつ結晶構造がX線回折にて後記表Aの回折パターンを有する結晶性シリケートに銅、ニッケル、コバルト、鉄、クロム、亜鉛、マンガン

を担持した触媒が高活性であることを見出し、実用化に到るまでの反応速度は有していない。

【0005】

### 【表1】

表 A

| $2\theta$      | $I/I_0$ |
|----------------|---------|
| $7.9 \pm 0.1$  | VS      |
| $8.8 \pm 0.1$  | VS      |
| $13.2 \pm 0.2$ | W       |
| $13.9 \pm 0.2$ | M       |
| $14.7 \pm 0.2$ | M       |
| $15.4 \pm 0.2$ | W       |
| $15.9 \pm 0.2$ | M       |
| $19.3 \pm 0.2$ | W       |
| $20.8 \pm 0.2$ | M       |
| $23.1 \pm 0.2$ | S       |
| $23.8 \pm 0.1$ | M       |
| $24.4 \pm 0.2$ | M       |
| $26.9 \pm 0.3$ | M       |
| $29.2 \pm 0.2$ | W       |
| $29.9 \pm 0.2$ | M       |

W : 弱  
M : 中級  
S : 強  
VS : 非常に強  
(X線源: Cu)

$I_0$  は最も強いピーク強度で  $I/I_0$  は相対強度  
【0006】

【発明が解決しようとする課題】ボイラ排ガス中の  $\text{NO}_x$  除去で用いられる触媒は通常  $\text{V-W/TiO}_2$  系であり、還元剤はアンモニアが用いられているが高価であり、安全面に十分な注意を払う必要があるため代替の還元剤を望まれている。又、自動車排ガス中の  $\text{NO}_x$  除去では、通常、 $\text{Pt-Rh/Al}_2\text{O}_3$  系である三元触媒（排ガス中の炭化水素、一酸化炭素、 $\text{NO}_x$  の3物質を同時に除去する触媒で空燃比14.6前後でのみ  $\text{NO}_x$  除去を実施しているが、リーンバーンガソリンエンジンやディーゼルエンジン等の高  $\text{O}_2$  濃度排ガス中では三元触媒による  $\text{NO}_x$  除去は不可能である。

【0007】又、地下トンネルや駐車場等の公共の場での希薄  $\text{NO}_x$  の除去方法としては、PSA法により希薄  $\text{NO}_x$  を吸着濃縮し、さらに濃縮  $\text{NO}_x$  を触媒による直接分解法が提案されているが、 $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  の共存ガスが存在するため、 $\text{NO}_x$  除去のためには多量の触媒量が必要となる不具合が生じている。

【0008】本発明は上記技術水準に鑑み、従来法におけるような不具合のない  $\text{NO}_x$  の除去方法を提供しようとするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記した結晶性シリケート触媒の有効的な利用方法を鋭意検討した

結果、ボイラ排ガス ( $\text{NO}$ : 約500ppm、 $\text{O}_2$ : 約10%、 $\text{H}_2\text{O}$ : 約10%) 中の  $\text{NO}_x$  除去には該触媒を用いてアンモニアの代わりに有機物が有効な還元剤として作用することを確認すると共に、組成式にて、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  又は  $\text{SiO}_2$  のような酸化物、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{TiO}_2$  又は  $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  のような複合酸化物、Y型ゼオライト、モルデナイト、L型ゼオライト、クリノプチロライト、フェリエライト、ZSM-5型ゼオライト又はA型ゼオライトのようなゼオライト、さらに、 $\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SO}_4/\text{ZrO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SO}_4/\text{ZrO}_2 \cdot \text{TiO}_2$  又は  $\text{SO}_4/\text{TiO}_2$  のような固体酸触媒（固体超強酸触媒）も上記結晶性シリケート触媒と同様に有機物の存在により有効に窒素酸化物が浄化できることを確認した。

【0010】さらに、添加する有機物としては、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサンのパラフィン類、エチレン、プロピレン、ブテンのオレフィン類、アセチレン、ブタジエンのジエン類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールのアルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレンの芳香族類、アセトン、メチルエチルケトンのケトン類、ジメチルエーテル、ジエチルエーテルのエーテル類、酢酸、ギ酸のカルボン酸類、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドのアルデヒド類、ギ酸メチルからなる群から選ばれた少なくとも1種の物質又はガソリン、灯油、軽油などの混合物燃料がいずれも有効な還元剤として窒素酸化物の浄化反応に有効であることを確認した。

【0011】本発明は上記知見によって完成されたものであって、本発明は

(1) 窒素酸化物を含有する排ガスに有機物を添加し、温度100～800℃の条件下において、下記触媒群の一種の触媒と接触させることを特徴とする排ガス中の窒素酸化物の浄化方法。

① 脱水された状態において酸化物のモル比で表わして、 $(1 \pm 0.6) R_2 O \cdot [a M_2 O_3 \cdot b A l_2 O_3 \cdot c M e O] \cdot y S i O_2$  (上記式中、Rはアルカリ金属イオン及び／又は水素イオン、MはVIII族金属、希土類金属、チタン、バナジウム、クロム、ニオブ、アンチモン、ガリウムからなる群から選ばれた1種以上の金属、Meはアルカリ土類金属、 $a \geq 0$ ,  $b \geq 0$ ,  $c \geq 0$ ,  $a + b = 1$ ,  $y / c > 12$ ,  $y > 12$ ) の化学式を有し、かつ本文で詳記する表Aで示されるX線パターンを有する結晶性シリケートに銅、コバルト、ニッケル、鉄、クロム、亜鉛、マンガンよりなる群から選ばれた1種以上の金属を担持した触媒

② 組成式で表わして、 $A l_2 O_3$ 、 $Z r O_2$ 、 $T i O_2$  又は  $S i O_2$  の酸化物並びに  $A l_2 O_3 \cdot T i O_2$ 、 $A l_2 O_3 \cdot Z r O_2$ 、 $Z r O_2 \cdot T i O_2$  又は  $S i O_2 \cdot A l_2 O_3$  の複合酸化物よりなる群から選ばれた1種以上の酸化物又は複合酸化物よりなる触媒

③ Y型ゼオライト、モルデナイト、L型ゼオライト、クリノプチロライト、フェリエライト、ZSM-5型ゼオライト、A型ゼオライトよりなる群から選ばれた1種以上のゼオライトよりなる触媒

④  $S O_4 / Z r O_2$ 、 $S O_4 / Z r O_2 \cdot A l_2 O_3$ 、 $S O_4 / Z r O_2 \cdot T i O_2$ 、 $S O_4 / T i O_2$  よりなる群から選ばれた1種以上の固体超強酸よりなる触媒。

(2) 添加する有機物がエタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサンのパラフィン類、エチレン、プロピレ

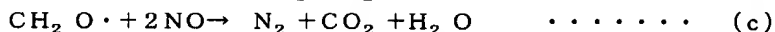
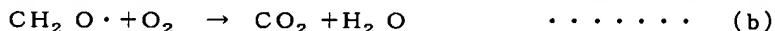
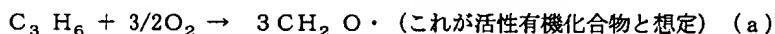
ン、ブテンのオレフィン類、アセチレン、ブタジエンのジエン類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールのアルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレンの芳香族類、アセトン、メチルエチルケトンのケトン類、ジメチルエーテル、ジエチルエーテルのエーテル類、酢酸、ギ酸のカルボン酸類、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドのアルデヒド類、ギ酸メチルからなる群から選ばれた少なくとも1種の物質又はガソリン、灯油、軽油などの混合物燃料であることを特徴とする上記(1)記載の窒素酸化物の浄化方法。である。

【0012】

【作用】リーンバーンエンジン排ガス ( $O_2$  濃度1～10%) 中の  $NO_x$  除去に該触媒が有効に作用することも明らかとなり、排ガス中の有機物が還元剤として有効に働く。さらに、排ガス中の有機物が少ない場合、定置型エンジンでは連続的に、移動型エンジンでは還元剤の濃度に応じて有機物を供給すれば、所定の  $NO_x$  除去性能を有することが判明した。又、ディーゼルエンジンもガソリンエンジンと同様に、排ガス中に還元剤の濃度に応じて有機物を添加することにより所定の  $NO_x$  除去性能を有することを確認している。

【0013】なお、いずれの触媒、いずれの還元剤とも作用する温度は100～800℃と広範囲であり、共存するガス ( $SO_x$ ,  $H_2 O$ ,  $O_2$  等) の影響も少ない。

【0014】上記触媒(結晶性シリケート系、固体酸系)は  $NO_x$  除去に用いる場合、 $NO_x$  の直接分解 ( $2 NO \rightarrow N_2 + O_2$ ) 反応に有効に働くが、有機物が存在する場合、系内に存在する  $O_2$  により有機物が活性化され、活性有機化合物が生成すると考えられる。炭化水素の  $C_3 H_6$  を例に採って示すと反応式は下記の間と考えられる。



【0015】

【実施例】

(例1)

(触媒調製) 本発明の一実施例にて用いる結晶性シリケートは脱水された状態で  $Na_2 O \cdot 0.5 A l_2 O_3 \cdot 0.5 F e_2 O_3 \cdot 0.1 C a O \cdot 2.5 S i O_2$  で表わされ、前記表Aに示す結晶構造を有するものを使用した。なお、この結晶性シリケートは以下のように調製した。

【0016】水ガラス3号を水に溶解し溶液Aとする。また硫酸第二鉄、硫酸アルミニウム、酢酸カルシウムを水に溶解して溶液Bとする。なお、溶液A、溶液Bの仕込みモル数は  $3.6 Na_2 O \cdot [0.5 F e_2 O_3 \cdot 0.5 A l_2 O_3 \cdot 0.1 C a O] \cdot 2.5 S i O_2 \cdot 1.6 O H_2 O$  のように調製し、溶液Aと溶液Bを等量ずつ別の容器に滴下しゲルを生成させる。中和によって生成し

た上記スラリーゲルに硫酸を適量量添加し、ゲルのpHを9に合わせる。その後、有機窒素化合物として、テトラプロピルアンモニウムブロマイドを  $F e_2 O_3$  と  $A l_2 O_3$  合計モル数の10倍加え、上記スラリーとよく混合し、3リットルのステンレスオートクレーブにはり込む。このスラリーを300rpmにて攪拌しながら、160℃3日間反応させた。冷却後、固形分をろ過し、洗浄水のpHが7になるまで充分水洗し、110℃で12時間乾燥し、550℃で3時間焼成し結晶性シリケート1を得た。該結晶性シリケートを0.04モル濃度酢酸水液にて銅イオン交換を20℃、48時間連続して実施し、イオン交換後、垂涎、乾燥し粉末触媒1を調製した。担持Cu量は0.70mmolであった。この粉末触媒1にバインダーとしてアルミナゾル、シリカゾル、水を加えて混合攪拌し、ウォッシュコート用スラリーを調製した。このスラリーにコーゼライトモノリス基材を浸

漬させ、余分なスラリを吹き払い、ハニカム触媒1を調製した。

【0017】（活性評価）ハニカム触媒1を用いてディーゼル排ガスの脱硝試験として下記模擬ガスにて活性評価試験を実施した。

○温度：350℃, 450℃

○GHSV：30000 h<sup>-1</sup>

○ガス組成：NO：400 ppm, O<sub>2</sub>：8%, CO<sub>2</sub>：10%, H<sub>2</sub>O：10%, 残N<sub>2</sub>

触媒の前段に還元剤としてC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OHを1000 ppm (C<sub>1</sub>換算で2000 ppm) 均一に上記模擬ガスに供給して脱硝反応を実施した。活性評価結果を後記表Bに示す。

【0018】（例2）結晶性シリケートの調合時において、例1と同様に硫酸第二鉄の代わりに、塩化コバルト、塩化ルテニウム、塩化ロジウム、塩化ランタン、塩化セリウム、塩化チタン、塩化バナジウム、塩化クロム、塩化ニオブ、塩化アンチモン、塩化ガリウムを各々酸化物換算でFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と同じモル数だけ添加した以外は結晶性シリケート1と同様の操作を繰り返して、結晶性シリケート2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12を調製した。

【0019】又例1と同様に結晶性シリケート調合時において酢酸カルシウムの代わりに酢酸マグネシウム、酢

酸ストロンチウム、酢酸バリウムを各々酸化物換算でCaOと同じモル数だけ添加した以外は結晶性シリケート1と同様の操作を繰り返して結晶性シリケート13, 14, 15を調製した。

【0020】これらの結晶性シリケートを例1と同様の方法で粉末触媒化し、粉末触媒2～15を得、さらに例1と同様にハニカム触媒化し、ハニカム触媒2～15を調製した。

【0021】この例2で得たハニカム触媒2～15を例1の活性評価条件と同じ条件で評価した結果を、後記表Bに併せて示す。

【0022】（例3）結晶性シリケート1を用いて塩化コバルト、塩化ニッケル、塩化第二鉄、硝酸クロム、塩化亜銅、塩化マンガン各0.04M水溶液にてイオン交換を60℃、48時間連続して実施し、イオン交換後、水洗、乾燥し粉末触媒16～21を得た。さらに例1と同様に粉末触媒16～21をハニカム化しハニカム触媒16～21を得た。

【0023】この例3で得たハニカム触媒16～21を例1の活性評価条件と同じ条件で評価した結果を下記表Bに併せて示す。

【0024】

【表2】

表 B

| ハニカム<br>触媒番号 | 活性<br>金属 | 結晶性シリケート組成<br>(脱水された形態)   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH添加量<br>(C <sub>1</sub> 換算) | 活性評価結果                          |                                 |
|--------------|----------|---|--|---------------------------------|---------------------------------|
|              |          |   |  | $\eta_{\text{NOx}}$ (%) (350°C) | $\eta_{\text{NOx}}$ (%) (450°C) |
| 1            | Cu       | (H・Na) <sub>2</sub> O・(0.5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・0.5Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・0.1CaO)・25SiO <sub>2</sub> | 2000   | 60                              | 58                              |
| 2            | Cu       | (H・Na) <sub>2</sub> O・(0.5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・0.5Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・0.1CaO)・25SiO <sub>2</sub> | 2000   | 56                              | 56                              |
| 3            | Cu       | (H・Na) <sub>2</sub> O・(0.5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・0.5Ru <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・0.1CaO)・25SiO <sub>2</sub> | 2000   | 55                              | 52                              |
| 4            | Cu       | (H・Na) <sub>2</sub> O・(0.5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・0.5Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・0.1CaO)・25SiO <sub>2</sub> | 2000   | 56                              | 56                              |
| 5            | Cu       | (H・Na) <sub>2</sub> O・(0.5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・0.5La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・0.1CaO)・25SiO <sub>2</sub> | 2000   | 50                              | 54                              |
| 6            | Cu       | (H・Na) <sub>2</sub> O・(0.5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・0.5Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・0.1CaO)・25SiO <sub>2</sub> | 2000   | 53                              | 53                              |
| 7            | Cu       | (H・Na) <sub>2</sub> O・(0.5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・0.5Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・0.1CaO)・25SiO <sub>2</sub> | 2000   | 58                              | 53                              |
| 8            | Cu       | (H・Na) <sub>2</sub> O・(0.5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・0.5V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ・0.1CaO)・25SiO <sub>2</sub>  | 2000   | 60                              | 57                              |
| 9            | Cu       | (H・Na) <sub>2</sub> O・(0.5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・0.5Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・0.1CaO)・25SiO <sub>2</sub> | 2000   | 52                              | 52                              |
| 10           | Cu       | (H・Na) <sub>2</sub> O・(0.5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・0.5Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ・0.1CaO)・25SiO <sub>2</sub> | 2000   | 49                              | 51                              |
| 11           | Cu       | (H・Na) <sub>2</sub> O・(0.5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・0.5Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・0.1CaO)・25SiO <sub>2</sub> | 2000   | 55                              | 53                              |

表 B (つづき)

| ハニカム<br>触媒番号 | 活性<br>金属 | 結晶性シリケート組成<br>(脱水された形態)   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH添加量<br>(C <sub>1</sub> 換算) | 活性評価結果                           |                                  |
|--------------|----------|---|--|----------------------------------|----------------------------------|
|              |          |   |  | $\eta_{\text{NO}_x}$ (%) (350°C) | $\eta_{\text{NO}_x}$ (%) (450°C) |
| 12           | Cu       | (H・Na) <sub>2</sub> O・(0.5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・0.5Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・0.1CaO)・25SiO <sub>2</sub> | 2000   | 56                               | 50                               |
| 13           | Cu       | (H・Na) <sub>2</sub> O・(0.5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・0.5Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・0.1MgO)・25SiO <sub>2</sub> | 2000   | 52                               | 60                               |
| 14           | Cu       | (H・Na) <sub>2</sub> O・(0.5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・0.5Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・0.1SrO)・25SiO <sub>2</sub> | 2000   | 48                               | 56                               |
| 15           | Cu       | (H・Na) <sub>2</sub> O・(0.5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・0.5Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・0.1BaO)・25SiO <sub>2</sub> | 2000   | 56                               | 54                               |
| 16           | Co       | (H・Na) <sub>2</sub> O・(0.5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・0.5Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・0.1CaO)・25SiO <sub>2</sub> | 2000   | 54                               | 46                               |
| 17           | Ni       | 同上  | 2000   | 48                               | 50                               |
| 18           | Fe       | 同上  | 2000   | 50                               | 52                               |
| 19           | Cr       | 同上  | 2000   | 44                               | 48                               |
| 20           | Zn       | 同上  | 2000   | 42                               | 50                               |
| 21           | Mn       | 同上  | 2000   | 48                               | 52                               |

【0026】(例4)組成式にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>( $\gamma$ 型)、ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>(アナターゼ型)、SiO<sub>2</sub>の酸化物、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・ZrO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>・TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の複合酸化物、Y型ゼオライト(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:6)、モルデナイト(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:15)、L型ゼオライト(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:6)、クリノプロロライト(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:5)、フェリエライト(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:5)、ZSM-5型ゼオライト(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:35)、A型ゼオライト(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1)のゼオライト(全てH

型)、さらにSO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>、SO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>・TiO<sub>2</sub>、SO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>の固体超強酸を用いてこれらの触媒を例1と同様にハニカム化し、ハニカム触媒22~40を得た。

【0027】例4で得られたハニカム触媒22~40を例1の活性評価条件と同じ条件で評価した結果を下記表Cに併せて示す。

【0028】表Cの結果より上記触媒を用いることにより、高酸素濃度下においてもC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OHを添加することにより効率的にNO<sub>x</sub>が浄化できることが判明した。

【0029】

【表4】

表 C

| ハニカム<br>触媒<br>番号 | 触 媒 名 称<br>組 成 式  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH添加量<br>(C <sub>1</sub> 換算)<br>ppm | 活 性 評 価 結 果                        |                                    |
|------------------|---|---|------------------------------------|------------------------------------|
|                  |   |   | $\eta_{\text{NOx}}$ (%)<br>(350°C) | $\eta_{\text{NOx}}$ (%)<br>(450°C) |
| 22               | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (γ型)                                   | 2000  | 56                                 | 48                                 |
| 23               | ZrO <sub>2</sub>  | "   | 46                                 | 46                                 |
| 24               | TiO <sub>2</sub> (アナーゼ型)  | "   | 52                                 | 44                                 |
| 25               | SiO <sub>2</sub>  | "   | 38                                 | 36                                 |
| 26               | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・TiO <sub>2</sub>                      | "   | 56                                 | 52                                 |
| 27               | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・ZrO <sub>2</sub>                      | "   | 60                                 | 62                                 |
| 28               | ZrO <sub>2</sub> ・TiO <sub>2</sub>                                    | "   | 62                                 | 60                                 |
| 29               | SiO <sub>2</sub> ・Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                      | "   | 48                                 | 50                                 |
| 30               | Y型ゼオライト   | "   | 42                                 | 60                                 |
| 31               | モルデナイト  | "   | 45                                 | 62                                 |
| 32               | L型ゼオライト   | "   | 52                                 | 48                                 |
| 33               | クリノプチロライト   | "   | 60                                 | 50                                 |
| 34               | フェリエライト   | "   | 48                                 | 52                                 |
| 35               | ZSM-5型ゼオライト   | "   | 50                                 | 56                                 |
| 36               | A型ゼオライト   | "   | 48                                 | 49                                 |
| 37               | SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub>                                     | "   | 52                                 | 58                                 |
| 38               | SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub> ・<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | "   | 48                                 | 60                                 |
| 39               | SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub> ・<br>TiO <sub>2</sub>               | "   | 46                                 | 48                                 |
| 40               | SO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub>                                     | "   | 46                                 | 44                                 |

【0030】(例5) ハニカム触媒1を用いて還元剤として下記炭化水素を添加して例1と同様の活性評価条件にて実施した。還元剤はエタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、プロピレン、ブテン、アセチレン、ブタジエン、メタノール、エチレン、エタノール、プロパノール、ブタノール、ベンゼン、トルエン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、酢酸、ギ酸、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ギ酸メチル、ガソリン、灯油、

軽油さらに各々C<sub>1</sub>換算で2000ppm添加した。活性評価結果を表Dに示す。

【0031】表Dに示すように上記還元剤を添加することにより、高酸素濃度下においても効率的にNO<sub>x</sub>が浄化できることが判明した。なお、ハニカム触媒1以外のハニカム触媒2～21及び22～40においてもハニカム触媒1と同様に効率的にNO<sub>x</sub>浄化できることを確認している。

【0032】



【表 5】

表 D

|     | 還元剤<br>(添加物) | 添加量<br>(C <sub>1</sub> 換算) | 活性評価結果                          |                                 |
|-----|--------------|----------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
|     |              |                            | $\eta_{\text{NOx}}$ (%) (350°C) | $\eta_{\text{NOx}}$ (%) (450°C) |
| 例 5 | エタン          | 2000                       | 42                              | 40                              |
| 同上  | プロパン         | 2000                       | 43                              | 42                              |
| 同上  | ブタン          | 2000                       | 48                              | 42                              |
| 同上  | ペンタン         | 2000                       | 42                              | 41                              |
| 同上  | ヘキサン         | 2000                       | 49                              | 38                              |
| 同上  | プロピレン        | 2000                       | 62                              | 52                              |
| 同上  | ブテン          | 2000                       | 60                              | 54                              |
| 同上  | アセチレン        | 2000                       | 62                              | 60                              |
| 同上  | ブタジエン        | 2000                       | 66                              | 58                              |
| 同上  | メタノール        | 2000                       | 61                              | 46                              |
| 同上  | エチレン         | 2000                       | 55                              | 52                              |
| 同上  | エタノール        | 2000                       | 58                              | 52                              |
| 同上  | プロパノール       | 2000                       | 58                              | 56                              |
| 同上  | ブタノール        | 2000                       | 64                              | 60                              |
| 同上  | ベンゼン         | 2000                       | 46                              | 40                              |
| 同上  | トルエン         | 2000                       | 46                              | 44                              |
| 同上  | キシレン         | 2000                       | 48                              | 52                              |
| 同上  | アセトン         | 2000                       | 60                              | 52                              |
| 同上  | メチルエチルケトン    | 2000                       | 61                              | 54                              |
| 同上  | ジメチルエーテル     | 2000                       | 64                              | 54                              |
| 同上  | ジエチルエーテル     | 2000                       | 63                              | 52                              |
| 同上  | 酢 酸          | 2000                       | 44                              | 40                              |
| 同上  | ギ 酸          | 2000                       | 48                              | 36                              |
| 同上  | ホルムアルデヒド     | 2000                       | 50                              | 44                              |
| 同上  | アセトアルデヒド     | 2000                       | 54                              | 46                              |
| 同上  | ギ酸メチル        | 2000                       | 54                              | 52                              |
| 同上  | ガソリン         | 2000                       | 48                              | 42                              |
| 同上  | 灯 油          | 2000                       | 43                              | 42                              |
| 同上  | 軽 油          | 2000                       | 38                              | 38                              |

【0033】

【発明の効果】本発明により実施例にて示すように窒素酸化物を含有する排ガスに有機物を添加して触媒と接触

させることにより、排ガス中の窒素酸化物が有効に浄化されることがわかった。